



Please Click here to view the drawing

Korean FullDoc

(19)



KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020000001824 A

(43)Date of publication of application: 15.01.2000

(21)Application number: 1019980022270

(22)Date of filing: 15.08.1998

(71)Applicant: CHEIL INDUSTRIES INC.

(72)Inventor: JANG, DU WON
JUNG, HAE RYONG
JUNG, MIN GYO
KIM, HYEON DON

(51)Int. Cl.

C09D 5/24

(54) CONDUCTIVE POLYMER HARD COATING SOLUTION COMPOSITION HAVING HIGH CONDUCTIVITY AND TRANSPARENCY

(57) Abstract:

PURPOSE: A composition containing silica sol comprising polythiophene conductive polymer, alkoxyisilane, C1-4 alcohol, and amide organic solvent is coated on glass or synthetic film to give an excellent scratchless and electromagnetic wave shielding performance. CONSTITUTION: The composition comprises 20-40 weight% of polythiophene conductive polymer solution, 4-12 weight% of alkoxyisilane, 38-74 weight% of C1-4 alcohol such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol, or butanol, and 2-10 weight% of amide organic solvent. The polythiophene conductive polymer solution is a mixture of polyethylenedioxythiophene and polystyrenesulfonate with a solid concentration of 1.0-1.5 weight%. The amide solvent is selected from formamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, acetamide, N-methylacetamide, N,N-dimethylacetamide, N-methylpropionamide, or N-methylpyrrolidone. The composition gives a high conductivity and transparency with a conductivity of below 1-20 (1 / Kilo ohm), a transparency of 90-98%, and a film hardness of 4-6H.

COPYRIGHT 2000 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (20010417)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20030526)

Patent registration number (1003897640000)

Date of registration (20030619)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of total against decision to refuse ()

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C09D 5/24

(11) 공개번호 특2000-0001824
(43) 공개일자 2000년01월15일

(21) 출원번호 10-1998-0022270
(22) 출원일자 1998년06월15일

(71) 출원인 삼성종합화학 주식회사 유현식
충청남도 서산시 대산읍 옥곡리 산 222-2번지
(72) 발명자 김현돈
대전광역시 유성구 전민동 세종 아파트 108동 205호
정해룡
경기도 수원시 장안구 정자동 동신 아파트 209동 1313호
정만교
서울특별시 은평구 신사동 300-72
장두원
대전광역시 유성구 전민동 세종 아파트 103동 1103호
(74) 대리인 김운배
이범일

심사청구 : 없음

(54) 고전도성 및 고투명성을 갖는 전도성 고분자하드 코팅 용액 조성물

요약

본 발명은 폴리티오오펜계 전도성 고분자 수용액 20 내지 40 중량%, 알콕시실란 4 내지 12 중량%, 용매로서는 탄소수 1개 내지 4개의 알콜 38 내지 74 중량%, 아미이드계 유기용매 2 내지 10 중량%로부터 제조되는 실리카졸이 혼합되어 있는 고전도성 및 고투명성을 갖는 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 하드 코팅 용액 조성물을 유리 또는 합성수지 필름과 같은 투명 기질 위에 코팅하면 전도도가 1K 내지 20K Ω /? 이하, 투명도가 90 내지 98%, 막 경도가 4 내지 6H를 갖는 고전도성 및 고투명 하드 코팅막이 얻어진다.

본 발명의 하드 코팅 용액 조성물은 투명성이 요구되는 TV 브라운관 화면 표면, 컴퓨터 모니터 화면 표면, 기타 유리, 폴리카보네이트 및 아크릴판, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 CPP(casting polypropylene) 필름 등의 투명기질 표면 위에서 전자파 차폐 기능을 발휘하게 된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은 고전도성 및 고투명성을 갖는 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 코팅막을 형성했을 때 높은 전도성을 가지고 투명성도 우수한 폴리티오오펜계 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물에 관한 것이다.

최근 전도성 고분자를 이용한 브라운관 유리표면의 도전성 코팅제로 주목받기 시작한 것은 미국 특허 제 5,035,926호 및 미국 특허 제 5,391,472호에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리티오오펜계 전도성 고분자인 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylene dioxythiophene: PEDT)이 주목받기 시작하였다.

이 전도성 고분자는 폴리아닐린계, 폴리피롤렌계뿐만 아니라, 폴리티오오펜계와 같은 다른 전도성 고분자에 비해서 우수한 투명도를 나타내는 특성을 가지고 있다. 이 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT)은 고분자산염(폴리스틸렌술포네이트)을 도핑(doping) 물질로 이용하여 수분산이 가능한 코팅성 용액을 제조할 수 있어 가공성 또한 탁월한 특성을 가지고 있다.

또한, 이러한 수분산의 특징 때문에 알콜 용매와 혼합성도 우수하여 브라운관(CRT) 유리, 플라스틱 필름표면 등 다양한 용도의 코팅재료로 사용될 수 있다. 용매를 물 또는 알콜을 사용하는 관계로 환경적인 측면에서도 매우 유리하다.

이러한 수분산 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT)의 대표적인 예로서는 현재 판매중인 (주)베이어(Bayer) 사의 베이트론 피 [Baytron P(Grade A4071)]가 대표적인 경우이다.

그러나, 비록 폴리에틸렌디옥시티오오펜 (PEDT) 전도성 고분자가 두께가 우수하여도 90%의 고투명도를 유지하기 위해서는 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT) 고형분 기준 0.32 중량%(1.3% 수용액 기준 23%) 이하를 사용해야 하므로 전도도는 100KΩ 이하의 저저항(고전도도)을 달성할 수 없다. 또한 각 경도가 우수한 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT) 하드 코팅액의 경우 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT) 용액에 알콕시실란[RS(OR

1_3)](여기서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, 메톡시 또는 에톡시이고, R¹은 메틸 또는 에틸이다)를 첨가할 경우 비전도성의 실리카층 때문에 전도도는 더욱 저하하여 100KΩ/ 이하의 코팅막을 제조하기에는 더욱더 불가능하여 저전도성이 요구되는 전정기판이용 코팅재 정도만 사용되고 있는 실정이다(주)베이어사의 베이트론 피 기술자료 참조).

그래서, 이러한 단점을 때문에 두께를 90% 이상의 고투명도가 요구되면서, 전자파 차폐재료 사용되기 위한 최소한의 전도도인 표면저항 100KΩ/ 이하뿐만 아니라 전자파 차폐재료로서의 상품성을 가지기 위한 일반판인 전도도 기준인 20KΩ/ 이하의 고전도성이 요구되는 하드코팅 전자파 차폐막 제조는 기존의 기술로는 거의 불가능하였다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명자들은 상기한 문제점을 해소함과 동시에 기존에 저전도성의 전정기 판지를 수온에서 탈피하여 상품성이 있는 고전도도 전자파 차폐용까지 사용하기 위하여 여러연구를 거듭한 결과, 마침내 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT) 전도성 고분자를 가공(코팅)하기 위하여 사용되는 용매를 달리했을 때 전도도가 차이가 난다는 현상을 발견하고, 수많은 반복실험을 통하여 실패와 실패를 거듭한 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 폴리티오오펜계 전도성 고분자, 실리카졸, 풀 및 가교(캐스팅) 용매로서 구성되는 하드 코팅 용액 조성에서 가공 용매로서 알콜 및 아미이드계 혼합용매를 사용함으로써 기존 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물에서는 도저히 실현할 수 없었던 고전도성 및 고투명성의 코팅막을 제조할 수 있는 조성물을 제공하게 되었다.

본 발명의 조성물에 의해서 기존 전도성 고분자계에서는 도저히 도달할 수 없었던 높은 막 전도성 및 막 투명성을 가질 수 있기 때문에 브라운관 유리 표면이나, 컴퓨터 보안경 표면과 같은 투명기판 위에 코팅하면 우수한 차폐능을 가진 고투명성 전자파 차폐막을 제조할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 폴리티오오펜계 전도성 고분자 수용액 20 내지 40 중량%, 알콕시실란[RS(OR¹)₃](여기서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, 메톡시 또는 에톡시이고, R¹은 메틸 또는 에틸이다) 4 내지 12 중량%, 용매로서 탄소수 1개 내지 4개인 알콜 38 내지 74 중량%, 아미이드계 유기용매 2 내지 10 중량%로 이루어진 고전도성 및 고투명성을 갖는 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물임을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 상기 용액 조성물을 유리 또는 합성 수지 필름과 같은 투명 기판 위에 코팅하면 전도도가 1 내지 20KΩ/7, 두께가 90 내지 98%, 정도 4 내지 6μm인 고전도성 및 고투명성의 하드 코팅막이 얻어진다.

이하 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서 전도성 고분자와 예로서는 (주)베이어사의 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT)(상품명: 베이트론 피)이며, 이 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT)은 도판트로서 폴리스타일렌술포네이트(PSS)가 도핑되어 있어 풀에 잘 녹는 성질을 나타내며, 열적 안정기 안정성이 매우 우수하다. 또한 이 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT)은 물에 최적 분산성을 유지하기 위하여 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT) 및 폴리스타일렌술포네이트(PSS) 고형분 농도가 1.0 내지 1.5 중량%로 조정되어 있다. 상기 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT)은 추가가 물을 및/또는 알콜 및/또는 유전상수가 큰 용매와 잘 혼합되기 때문에 이러한 용매와 희석하여 쉽게 코팅할 수 있으며, 코팅막을 형성하였을 때도 기타의 전도성 고분자인 폴리아닐린, 폴리피롤에 비해서 우수한 투명도를 나타낸다.

본 발명에 의하면 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT), 고분자상 도판트 및 풀로 구성되는 폴리티오오펜계 전도성 고분자 수용액은 20 내지 40중량%를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 코팅막의 경도를 증가시킬 목적으로 사용하는 알콕시실란은 알킬트리알콕시실란[RS(OR¹)₃](여기서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, 메톡시 또는 에톡시이고, R¹은 메틸 또는 에틸이다.)를 사용할 수 있다.

이러한 알콕시실란은 폴리에틸렌디옥시티오오펜(PEDT)이 포함된 물 또는 유기로 첨가한 물과 반응하여 가수분해반응, 축합반

을을 거쳐 실리카졸이 만들어지며 이러한 실리카졸은 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT)과 균일하게 혼합하여 박막으로 코팅되고 열경화하면 폴리실라케이트 결정층을 형성하여 막경도를 증가시키는 역할을 하게 된다.

본 발명에서 알칼시실란의 양을 4 중량% 미만으로 할 경우에는 4H 이상의 경도를 달성할 수 없으며, 12 중량% 이상으로 할 경우, 경도는 매우 우수하나 비전도성의 폴리실라케이트 양이 상대적으로 증가하게 되어 본 발명의 용매에 대해서는 고전도성을 달성할 수 없을 뿐만 아니라, 어떤 경우는 100K Ω ? 이상으로 증가하여 오히려 전도도를 매우 불량하게 만들어 바람직하지 않다.

한편, 본 발명의 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자의 용매로서 사용하게 되는 알콜은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 또는 부탄올과 같은 탄소수 1개 내지 4개 사이에 있는 알콜류가 바람직하며, 아미이드계 용매로서는 포름아미드(FA), N-메틸포름아미드(NMFA), N, N-디메틸포름아미드(DMF), 아세트아미드(AA), N-메틸아세트아미드(NMAA), N, N-디메틸아세트아미드(DMA), N-메틸피롤리돈아미드(NMPA) 또는 N-메틸피롤리돈(NMP) 등이 바람직하다. 이러한 아미이드계 용매들은 공통적으로 분자내 아미이드기 [-N(R)-C=O]를 가지는 공통적인 특징이 있다.

본 발명에서 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자의 전도도 및 투명도를 증가시키기 위해서는 알콜 용매중 하나 또는 그 이상의 혼합 알콜 용매와 아미이드계 용매중 하나 또는 그 이상의 혼합 아미이드계 용매를 혼합하여 사용해야 효과가 나타난다.

본 발명에서의 알콜과 아미이드계 혼합용매의 비율은 알콜용매 38 내지 74 중량% 및 아미이드계 용매 2 내지 10 중량% 범위 사용하는 것이 바람직하다. 만일, 아미이드계 용매를 최소한 2 중량% 이상 첨가하게 되면 본 발명의 목적인 고전도성 및 고투명성을 충분히 달성할 수 있지만, 10 중량% 이상 사용하게 되면 전도도, 투명도는 크게 증가하지 않는 반면, 아미이드계 용매와의 양이 많음에 따른 문제점을 즉, 끓는점이 높아져 150°C 이상의 고온 소성을 해야 하는 점, 알콜 용매에 비해 환경에 유해한 점을 때문에 바람직하지 않다. 상기 혼합 용매에서, 알콜 용매들은 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT)의 전도성 고분자의 코팅성(분산성 및 막 균일도)에 주로 영향을 주며, 전도도 및 투명도는 아미이드계 용매가 영향을 준다.

따라서, 코팅성을 고려한 본 발명의 고전도성 및 고투명성 효과를 나타내기 위한 최적 용매 조성은 알콜 용매 38 내지 74 중량% 및 아미이드계 용매 2 내지 10 중량%이고, 가장 바람직하기로는 알콜 용매 32 내지 72 중량%, 아미이드계 용매 2 내지 6 중량% 이다.

본 발명에서 아미이드계 용매에 따른 전도도 상승효과는 다음 표 1에 보여주는 바와 같이 4가지 분류로 나눌 수 있다. 이런 결과는 수많은 반복실험을 통하여 밝혀낸 결과이고, 그 정확한 원인과 이유는 현재 설명할 수 없다. 용매에 따른 전도도의 효과 차이는 본 발명이 처음이 아니며 폴리닐렌 등과 같은 기존의 전도성 고분자들에게도 일부 보고된 바도 있다. 이런 현상들은 용매에 따른 고분자사슬의 구조나 형태 차이로 설명하기도하나, 전도도의 용매효과를 설명할 수 있는 정확한 이론은 아직 알려져 있지 않다. 아미이드계 용매들의 물리적 인자, 예를 들면 유전상수, 점도, 이중 극자 모멘트와 전도도와의 상관관계가 있는지도 확실치 않다.

[표1]

알콜 및 아미이드 혼합용매에서 아미이드용매에 따른 전도도 상승효과 분류

전도도상승효과 정도	매우큼	대체로 큼	보통	적음
아미이드 용매 그룹	FA + NMPFA + NMAA	FANMPNMAANMPANMAA + NMPNMPA + NMPNMPA + NMAAFA + NMPAFA + NMPA	NMPANMP + DMPNMAA + DMFNMPA + DMFFA + DMF	DMFDMADMF + NMFADMA + NMFA
전도도	5K 이하	5K~10K	10K~20K	20K~50K

본 발명에서 아미이드 용매의 종류에 따라 코팅막의 투명도(투과도)는 아미이드 용매의 유전율 상수(ϵ)가 클수록 비례하여 증가를 나타내었다.

[표2]

알콜 및 아미이드 혼합 용매에서 아미이드 용매에 따른 투명도(투과도)

아미이드용매	NMAA	NMFA	NMPA	FA	AA	DMA	DMF	NMP
유전상수	192	182	172	111	59	38	37	32
투과도	90-98	90-97	90-97	89-96	86-95	86-95	86-95	86-94

이하 본 발명의 높은 전도성 및 투명성을 가진 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물의 제조

방법에 대하여 설명하고자 한다. 본 발명에 의한 용액 조성물은 물리적 혼합 방법과 동시 반응 방법 모두를 사용하여 제조가 가능하다.

상기 물리적 혼합 방법은 알콕시실란, 알콜, 아미이드계 용매, 물의 순서로 차례대로 첨가하면서 약 2시간 정도 균일하게 혼합하여 실리카솔용액 제조를 완료한다. 이렇게 하여 제조된 실리카솔 용액과 미리 준비한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자 수용액과 혼합하여 본 발명에 따른 고전도성 및 고투명성을 가진 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물을 제조하는 방법이다.

상기 동시 반응 방법은 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자 수용액, 알콕시실란, 알콜, 아미이드계 용매를 동시에 첨가하여 혼합하여서 본 발명에 따른 고전도성 및 고투명성을 가진 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물을 제조하는 방법이다.

상기와 같은 방법으로 제조된 코팅 용액 조성물로 전자파 차폐 목적의 고무층, 고전도성 코팅막의 제조방법에 대하여 설명하고자 한다. 브라운관(컴퓨터, TV) 유리표면, CPP 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리카보네이트(PC) 및 아크릴(PMMA) 판넬과 같은 투명기질 표면 위에 본 발명에서 제조한 코팅 용액 조성물을 붓고 바(bar)코팅이나 스프레이코팅으로 균일하게 도포한 후, 150℃ 정도의 건조 오븐에서 약 30분 내지 1시간 정도 건조시키면 된다.

이하 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해서 더욱 상세히 설명하면 다음과 같으며, 다음의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 다음의 실시예에 반드시 국한되는 것은 아니다.

실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 3다음 표 3의 실시예 1~9에서는 본 발명의 높은 전도성 및 높은 투명성을 가진 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자 하드코팅 용액의 대표적인 조성에서의 코팅도막 특성을 나타내었다. 아미이드계 용매를 사용하지 않은 기존의 하드코팅 결과와 비교예 1 내지 3에 예시하였다.

여기서 예시한 전도성 고분자 수용액은 폴리스틸렌술포네이트(PSS)가 도핑된 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT)이며, 이 시료는 수용액상의 (주)비이사의 배이트론 피(상품명, Grade A4071)(고형분 1.3 중량%)를 그대로 사용하였다. 사용된 테트라에톡시실란, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올은 모두 알드리치(Aldrich)사 제품을 그대로 사용하였다.

실시예들의 혼합 용액들은 동시 혼합 반응을 통하여 제조하였으며, 실리카솔 용액에 사용되는 물의 경우는 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자 용액에 포함된 물을 그대로 이용하였다.

물성 평가를 위해 코팅막의 제조는 다음과 같이 하였다. 본 실시예들에서의 제조된 혼합용액을 약 2 시간 정도 교반한 후 산으로 깨끗이 세척하고 건조된 유리 표면 위에 스프레이코팅 코팅하고, 150℃ 오븐에 약 1시간 정도 건조하였다. 건조된 도막의 두께는 모두 1μ 이하이었다.

물성 평가로서 전도도는 옴(ohm)메타기로 표면저항으로 평가하였으며, 투명도는 UV-Visible 550nm 투과도로서 평가하였고, 각경도는 연필경도로서 평가하였다.

[표3]

	PEDT(PSS)수용액/TEOS/용매=25/5/용매(중량%)	악물성			
		전도도(Ω/□)	투명도(T%)	경도(H)	막균일성
비교예 1	용매(MeOH=70)	120K	92	4H	양호
비교예 2	용매(EtOH=70)	100K	93	4H	양호
비교예 3	용매(IPA=70)	90K	93	4H	양호
실시예 1	용매(MeOH+FA+NMP=64+4+2)	3K	97	4H	양호
실시예 2	용매(EtOH+FA+NMP=64+4+2)	3K	97	4H	양호
실시예 3	용매(IPA+FA+NMP=64+4+2)	3K	96	4H	양호
실시예 4	용매(EtOH+FA+NMAA=64+4+2)	4K	97	4H	양호
실시예 5	용매(EtOH+FA=64+6)	8K	97	4H	양호
실시예					

6	용매 (EtOH+NMP=64+6)	7K	95	4H	양호
실시예 7	용매 (EtOH+NMAA=64+6)	8.5K	97	4H	양호
실시예 8	용매 (EtOH+NMAA+NMP=64+4+2)	8K	96	4H	양호
실시예 9	용매 (MeOH+EtOH+IPA+FA+NMP=20+24+20+4+2)	3K	97	4H	매우 양호

상기 실시예 1 내지 9에서는 기존의 알콜 용매 단독만 사용했을 때의 하드코팅 용액들에 대한 결과(비교예 1 내지 3)에 비해서 전도도, 투명도가 우수함을 알 수 있다. 상기 표 3에서 예시한 것들은 본 발명의 일부에 지나지 않으며, 대표적인 조성만 예시한 것이다.

실시예 10 내지 14 및 비교예 4 내지 10다음 표 4의 실시예 10 내지 15는 또 다른 예를 나타낸 것이며, 비교예 4 내지 6은 또 다른 예인 아미드계 용매를 사용하지 않은 예이고, 비교예 7 내지 10은 전도성 고분자의 알과 테트라에톡시실란(TEOS)의 양을 본 발명의 범위를 벗어난 경우의 하드 코팅 용액들에 대한 결과이다. 여기서 사용한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자 수용액, 테트라에톡시실란, 알콜 용매, 아미드계 용매 및 혼합용액 제조방법은 상기 실시예 1 내지 9에 나타낸 것과 동일하게 하였다. 코팅막의 제조와 물성 측정 방법도 상기 실시예 1 내지 9와 동일하게 하였으며, 그 결과는 다음 표 4에 나타내었다.

[표 4]

	PEDT(PSS)수용액/TEOS/용매 (EtOH+FA+NMP)(중량%)	막물성			
		전도도 (Ω /?)	투명도 (T%)	경도 (H)	막균일성
비교예 4	20/5/(75+0+0)	200K	95	4H	양호
비교예 5	30/5/(65+0+0)	80K	88	3H	양호
비교예 6	35/5/(65+0+0)	40K	85	2H	대체로 양호
실시예 10	20/5/(65+0+0)	8K	98	6H	양호
실시예 11	30/5/(59+4+2)	3K	95	4H	양호
실시예 12	35/5/(54+4+2)	1.5K	93	4H	양호
실시예 13	25/8/(61+4+2)	8K	97	4H	대체로 양호
실시예 14	35/10/(49+4+2)	10K	95	6H	대체로 양호
비교예 7	45/8/(41+4+2)	0.6K	80	1H 이하	매우 불량
비교예 8	15/5/(74+4+2)	250K	98	6H	양호
비교예 9	30/2/(62+4+2)	2K	96	1H 이하	양호
비교예 10	30/15/(49+4+2)	10K	96	9H	불량

상기 실시예 10 내지 14의 결과는 본 발명에서 원하는 투명성 및 전도성을 갖는 고분자 하드 코팅 조성물임을 잘 나타내고 있으나, 비교예 4 내지 6은 아미드계 용매가 사용되지 않아 전도도가 적기 때문에 본 발명에서 원하는 결과는 나타내지 못하고 있고, 비교예 7 내지 10은 아미드계 용매가 사용되어도 본 발명에서 원하는 결과를 나타내지 못하였다. 즉 비교예 7은 전도성 고분자량이 많아서 투명도가 적절치 않은 경우고, 비교예 8은 전도성 고분자량이 적어서 전도도가 적절치 않은 경우고, 비교예 9는 테트라에톡시실란 양이 적어서 막경도가 적절치 않은 경우고, 비교예 10은 테트라에톡시실란 양이 점연체의 폴리실리케이트가 많아서 전도도에서 적절치 않은 경우다. 상기 표 4에서 예시한 것들은 본 발명의 일부에 지나지 않으며, 대표적인 조성만 예시한 것이다.

실시예 15 내지 18다음 표 5의 실시예 15 내지 18은 본 발명의 또 다른 예를 나타낸 것이며, 여기서 사용한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT) 전도성 고분자 수용액 및 알콜 용매, 아미드계 용매 및 혼합용액 제조방법은 상기 실시예 1 내지 9에 나타낸

것과 동일하게 하였다. 그리고, 메틸트리에톡시실란(M-TEOS), 프로필트리에톡시실란(P-TEOS), 이소부틸트리에톡시실란(ISB-TEOS)은 테트라에톡시실란(TEOS)과 마찬가지로 모두 흡스(HULS)사 제품을 사용하였다. 코팅막의 제조나 물성 측정 방법은 상기 실시예 1 내지 8와 동일하게 하였으며, 그 결과는 다음 표 5에 나타나있다.

[표 5]

	(PEDT)(PSS) 수용액/알콕시실란/용매 (EtOH+FA+NMAA)[30/6/(58+4+2)]	막물성			
		전도도 (Ω/\square)	투과도 (T%)	경도 (H)	막균 일성
실시예 15	알콕시실란(M-TEOS)=8	2.5K	96	4H	양호
실시예 16	알콕시실란(P-TEOS)=8	2.5K	96	4H	양호
실시예 17	알콕시실란(IB-TEOS)=8	3.0K	96	4H	양호
실시예 18	알콕시실란(TEOS/M-TEOS)=6/2	2.5K	96	4H	양호

상기 실시예 15 내지 18은 본 발명에서 원하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 고분자 하드코팅 조성물임을 잘 나타내고 있다. 상기 표 5에서 예시한 것들은 본 발명의 일부에 지나지 않으며, 대표적인 조성만 예시한 것이다.

발명의 효과

본 발명은 폴리티오펜계 전도성 고분자인 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDT), 알콕시실란, 올, 알콜 및 아미드계 용매의 혼합 용매로서 제조되는 실리콘을 용액이 혼합되어 있는 하드 코팅 조성물에 대한 것으로, 본 발명의 혼합 용액으로 유리 및 합성수지 표면 경도나 매우 우수한 고전도성 및 고투명성 도막을 제조할 수 있어, 이러한 도막을 브라운관 표면 유리에 조성하면 내스크래치성이 우수하고, 전자와 차폐의 성능이 높은 도막을 조성할 수 있다는 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항1

폴리티오펜계 전도성 고분자 수용액 20 내지 40 중량%, 알콕시실란 4 내지 12 중량% 및 용매로서 탄소수 1개 내지 4개인 알콜 38 내지 74 중량%와 아미드계 유기용매 2 내지 10 중량%로부터 제조되는 실리콘이 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물.

청구항2

제 1항에 있어서, 상기 전도성 고분자 수용액은 폴리에틸렌디옥시티오펜 수용액인 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물.

청구항3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 전도성 고분자 수용액은 폴리에틸렌디옥시티오펜과 폴리실릴렌술포네이트의 고휘합의 농도가 1.0 내지 1.5중량%인 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물.

청구항4

제 1항에 있어서, 상기 알콕시실란은 알킬트리에톡시실란[RS(OR')₃](여기서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, 메톡시 또는 에톡시이고, R'은 메틸 또는 에틸이다.)을 사용하여서 되는 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물.

청구항5

제 1항에 있어서, 상기 알콜 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 및 부탄올과 같은 탄소수 1개 내지 4개 사이에 있는 알콜류로부터 선택하며, 상기 아미드계 용매로는 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, N, N-디메틸포름아마이드, 아세트아마이드, N-메틸아세트아마이드, N, N-디메틸아세트아마이드, N-메틸프로피온아마이드 또는 N-메틸 피롤리돈으로부터 선택하여서 되는 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물.

청구항6

제 1항 또는 제 5항에 있어서, 상기 용액의 조성은 알콜 용매 90 내지 98 중량%와 아미드계 용매 2 내지 10중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 전도성 고분자 하드 코팅 용액 조성물.